

Laborvergleich EDX 2018 (LV18)

Editor

Martin Bühner
(Laborleiter REM/EDX)

nano*A*lytics

Heisenbergstraße 11
48149 Münster
HRB 6051,
Amtsgericht Münster

fon: 0251.53406.300
fax: 0251.53406.310
info@nanoanalytics.de
www.nanoanalytics.de

Geschäftsführung:
Dr. Boris Anczykowski
Dr. Andreas Schäfer

Zielsetzung

Dieser Laborvergleich soll den Teilnehmern ermöglichen, die Ergebnisse ihrer EDX-Systeme miteinander zu vergleichen. Dadurch wird hauptsächlich eine Selbsteinschätzung hinsichtlich Gerät und/oder Operateur möglich. Zudem können die Teilnehmer gegenüber Dritten, z. B. im Rahmen einer Zertifizierung oder Akkreditierung nach ISO 9001 oder 17025 belegen, dass sie sich um die Validierung, Prüfmittelüberwachung usw. kümmern. Die Probe bleibt im Besitz des Teilnehmers, so dass er eine langlebige, sehr genau untersuchte Probe im Labor behält.

Zusammenfassung

Angesichts des Umstandes, dass es sich bei der Probe um eine sehr *reale* und damit keineswegs *ideale* Probe handelt, stimmt der Mittelwert der EDX-Daten ziemlich gut mit der theoretisch erwarteten stöchiometrischen Zusammensetzung überein. Vor allem die stark schwankenden geometrischen Verhältnisse sorgen lediglich für eine große Streuweite der Ergebnisse.

Probenmaterial und Präparation

In einem Lichtbogenofen wurden Silizium, Nickel und Yttrium aufgeschmolzen und anschließend im Röhrenofen bei 800°C zwei Wochen lang getempert. Dabei entstand eine intermetallische Phase mit dem stöchiometrischen Verhältnis $\text{Si}_2\text{Ni}_2\text{Y}$. Der harte und spröde Klumpen wurde in einem Achatmörser zu kleinen Krümeln zerstoßen, deren längste Ausdehnung meist unter einem Millimeter lag. Jeder Teilnehmer erhielt mindestens einen dieser Krümel, fixiert auf einem „12 mm PLANO Leit-Tab“.

Aufgabe

Die Aufgabe für die Teilnehmer lautete, die unbekanntes Zusammensetzung¹ des Krümelns zu bestimmen, also sowohl die darin enthaltenen Elemente anzugeben als auch deren Massegehalt. Die Wahl der Analyseparameter wie z. B. Beschleunigungsspannung und Messzeit wurde den Teilnehmern überlassen. Auf beispielhaften REM-Bildern wurden lediglich prinzipiell zu wählende Messpositionen markiert, und der Hinweis gegeben, Anhaftungen und Störstellen auszuweichen.

Neben den Elementen und deren Konzentration wurden noch bestimmte Angaben zum verwendeten EDX-System und den Messbedingungen erfragt. Jeder Teilnehmer sollte genau *ein* auf 100% normiertes Ergebnis über ein Formular auf unserer Website übermitteln, egal, ob es sich tatsächlich um eine einzige Messung handelte oder um einen Mittelwert aus mehreren Messungen. Allerdings konnten Teilnehmer mehrere Teilnehmernummern erhalten und dadurch Messdaten von verschiedenen Geräten oder Operateuren im selben Betrieb getrennt einreichen.

¹ Es sollten ausdrücklich nur Elemente ab Natrium, Ordnungszahl 11, berücksichtigt werden, also keine „Leichtelemente“.

Darstellung der wichtigsten Ergebnisse

Von der intermetallischen Phase liegen 93 Analyseergebnisse vor, davon 89 EDX-Ergebnisse, 2 RFA-Ergebnisse, 1 μ RFA-Ergebnis und 1 WDX-Mikrosonden-Ergebnis.

Qualitative Elementidentifikation

Die Häufigkeitsverteilung der Nennung einzelner Elemente ist im Diagramm 1 dargestellt.

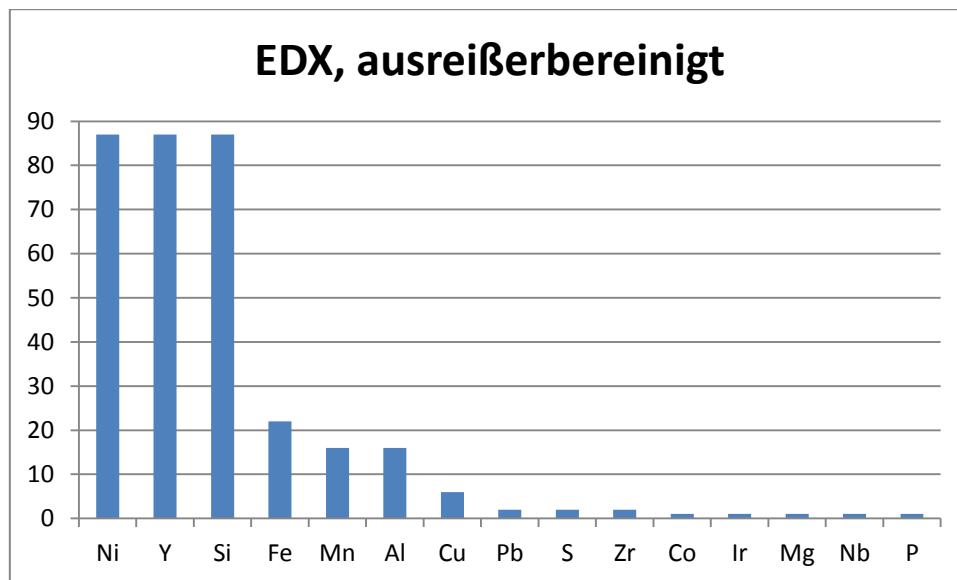


Diagramm 1 – Häufigkeit der Nennung einzelner Elemente

Die blauen Balken zeigen die Häufigkeiten der Nennung einzelner Elemente in der Gesamtheit aller ausreißerbereinigten² EDX-Daten.

Die drei nominell in der intermetallischen Phase vorhandenen Elemente wurden von allen Teilnehmern identifiziert. Auf die weiteren identifizierten Elemente gehe ich in der Diskussion auf Seite 25 ein.

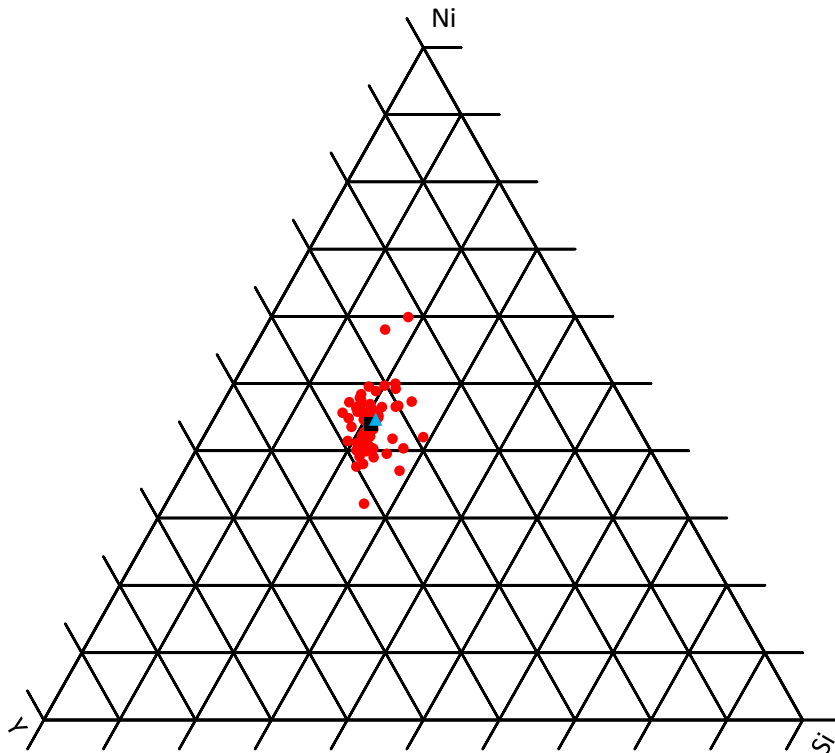
Quantitative Elementkonzentrationen³

Für die hier im weiteren Verlauf gezeigten statistischen Auswertungen wurden zunächst die Angaben der drei Hauptelemente auf 100% normiert. Diese Daten aller EDX-Teilnehmer wurden zusammen mit der Ergebnisdarstellung in Form einer Excel-Tabelle verschickt, so dass jeder Teilnehmer die Möglichkeit hat, eigene Berechnungen durchzuführen.

Für die Darstellung von Gemengen aus drei Stoffen bieten sich ternäre Diagramme an. Deswegen hier zunächst ein vollständiges ternäres Diagramm für alle EDX-Datensätze:

² Die genaue Durchführung des Ausreißertests wird auf Seite 8 beschrieben.

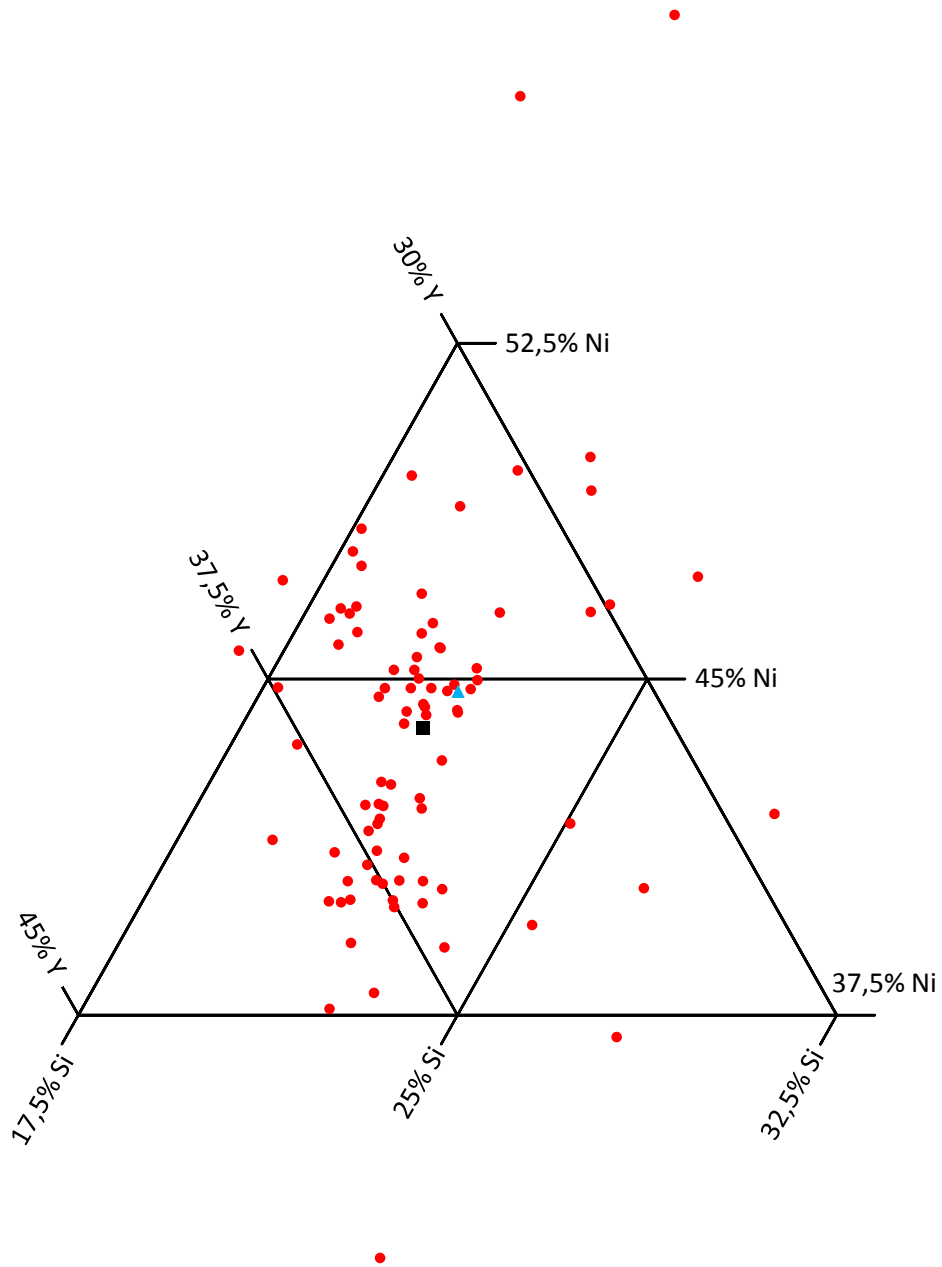
³ Alle Elementkonzentrationen in diesem Bericht sind als Massenanteil in Prozent dargestellt.



Die Ecken des Diagramms entsprechen jeweils 100% des angegebenen Elements. Die Teilung ist in 10%-Schritten eingezeichnet. Jedes EDX-Ergebnis ist mit einem roten Punkt dargestellt, der Mittelwert dieser Daten als schwarzes Quadrat und die stöchiometrische Zusammensetzung als blaues Dreieck.

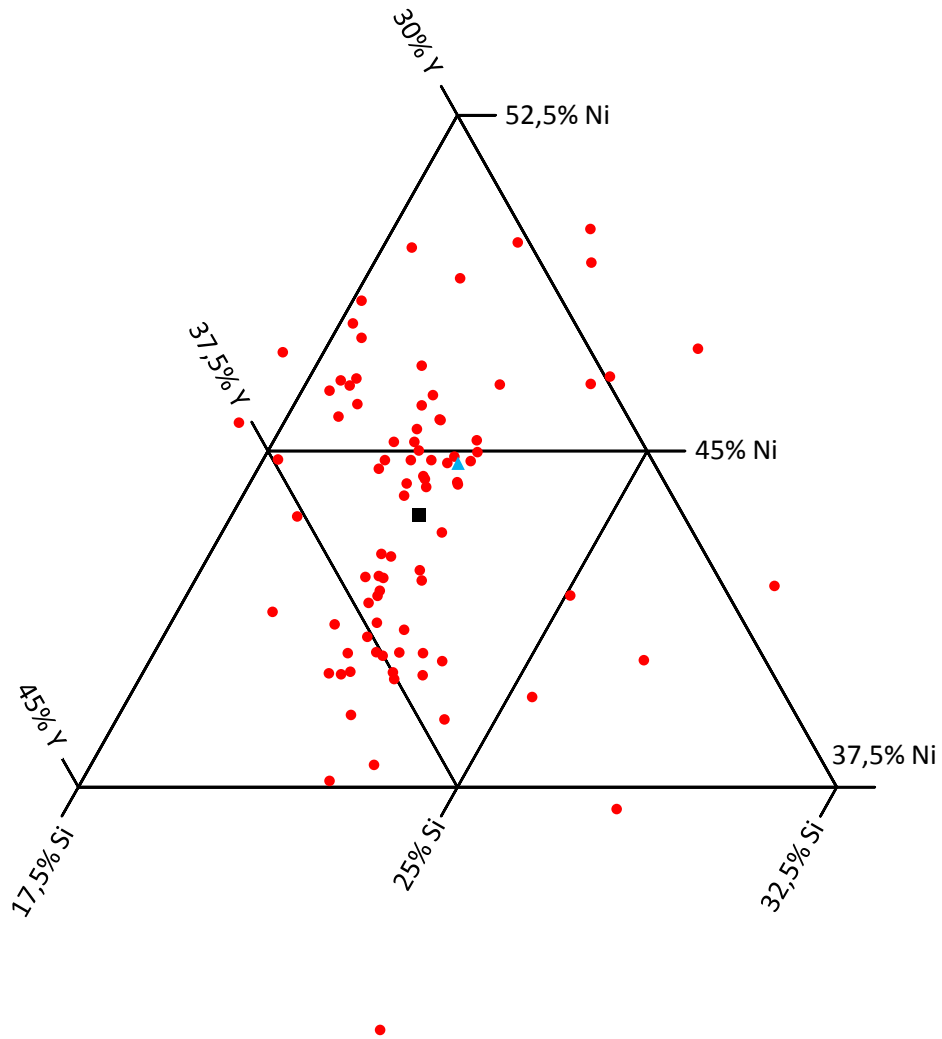
Für eine detailliertere Darstellung wird im Folgenden immer derselbe Ausschnitt verwendet. Deswegen zunächst nochmal die Gesamtheit aller EDX-Daten im Ausschnitt, gefolgt von gefilterten Teilmengen und den anderen Methoden.

Alle EDX-Daten



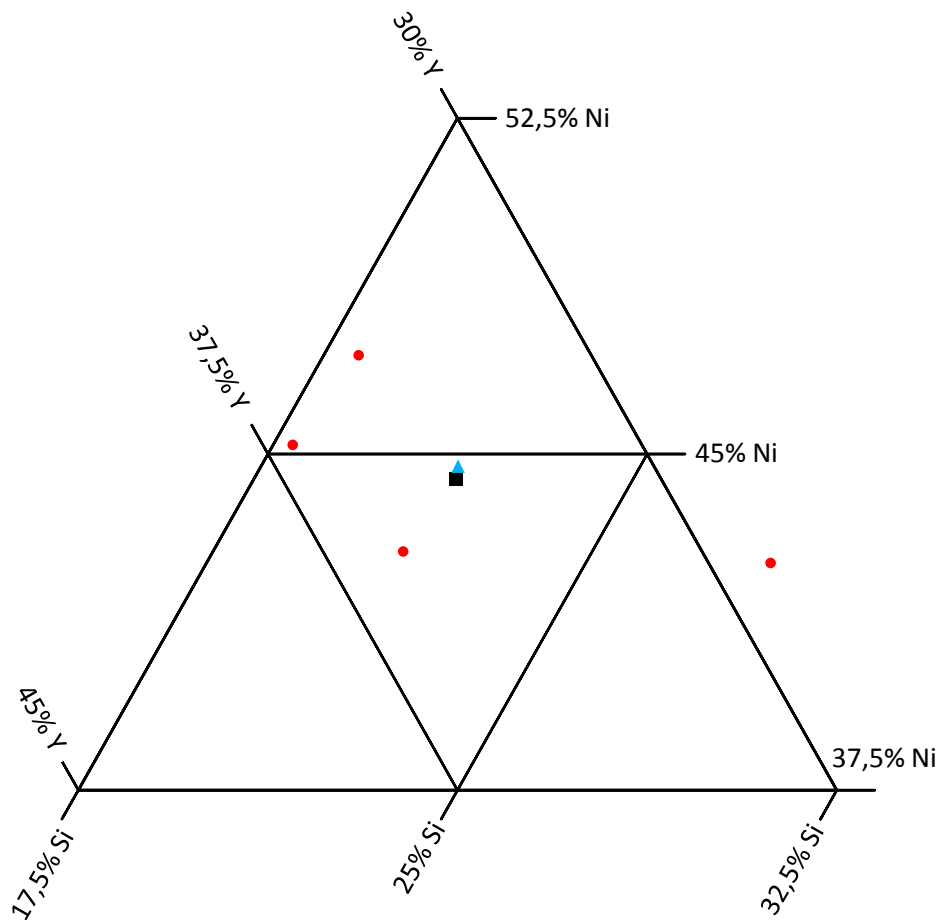
EDX	Ni	Y	Si
Ø	43,9	35,0	21,1
σ	3,9	3,1	2,3
n	89	89	89
Stöchiom.	44,7	33,9	21,4

Ausreißerbereinigte EDX-Daten



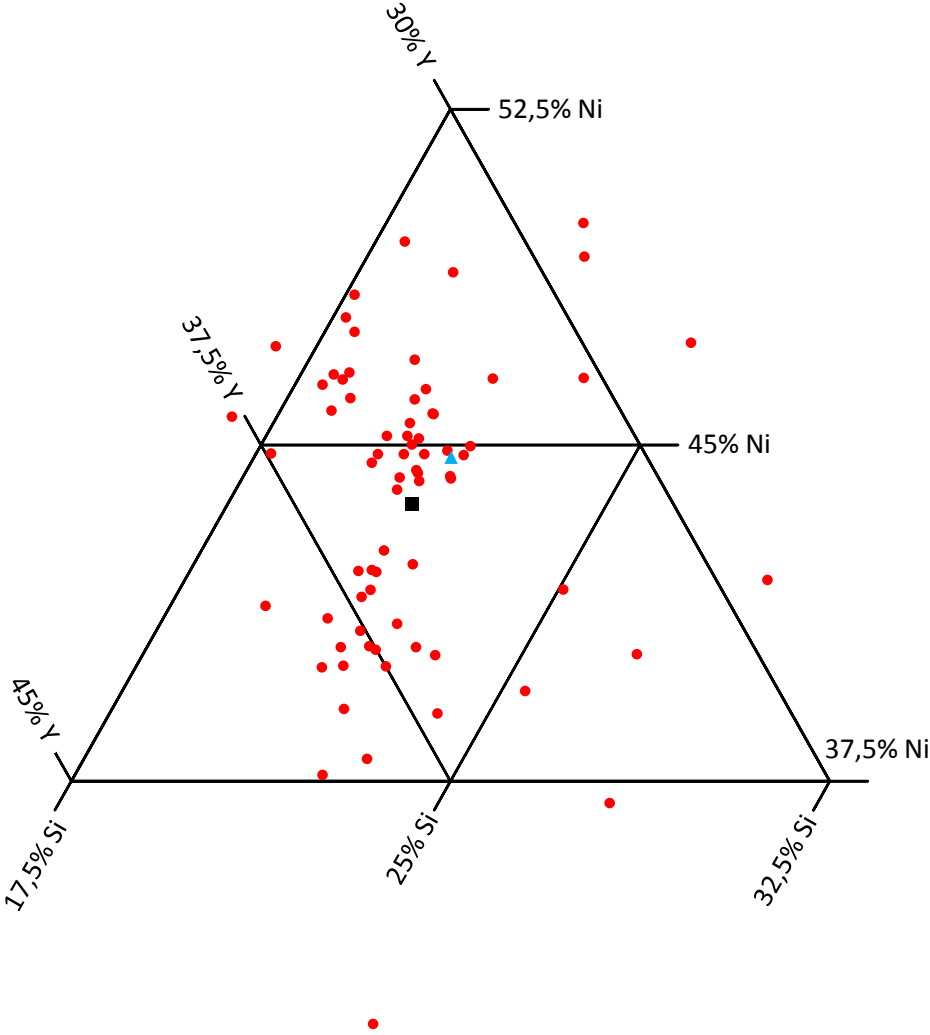
EDX	Ni	Y	Si
Ø	43,6	35,2	21,2
σ	3,2	2,6	2,3
n	87	87	87
Stöchiom.	44,7	33,9	21,4

Andere Methoden (WDX und μ RFA)



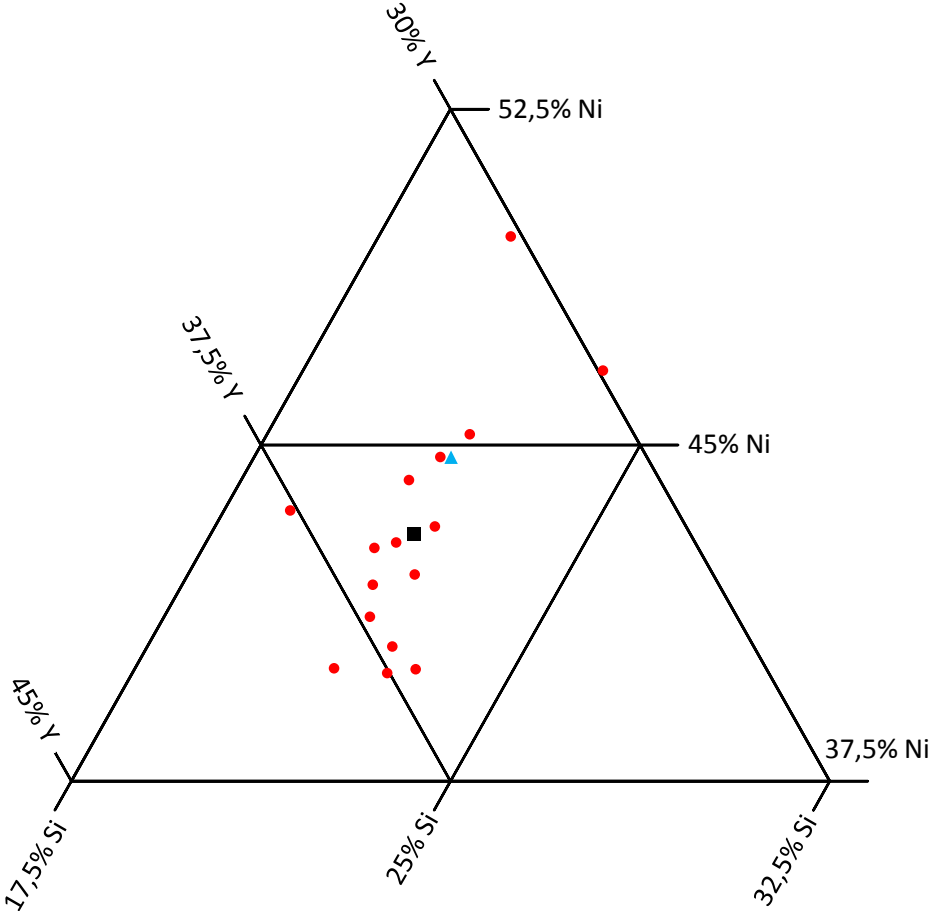
andere	Ni	Y	Si
$\bar{\phi}$	44,4	34,0	21,5
σ	2,2	3,6	5,0
n	4	4	4
Stöchiom.	44,7	33,9	21,4

SDD-Detektoren (ausreißerbereinigte EDX-Daten)



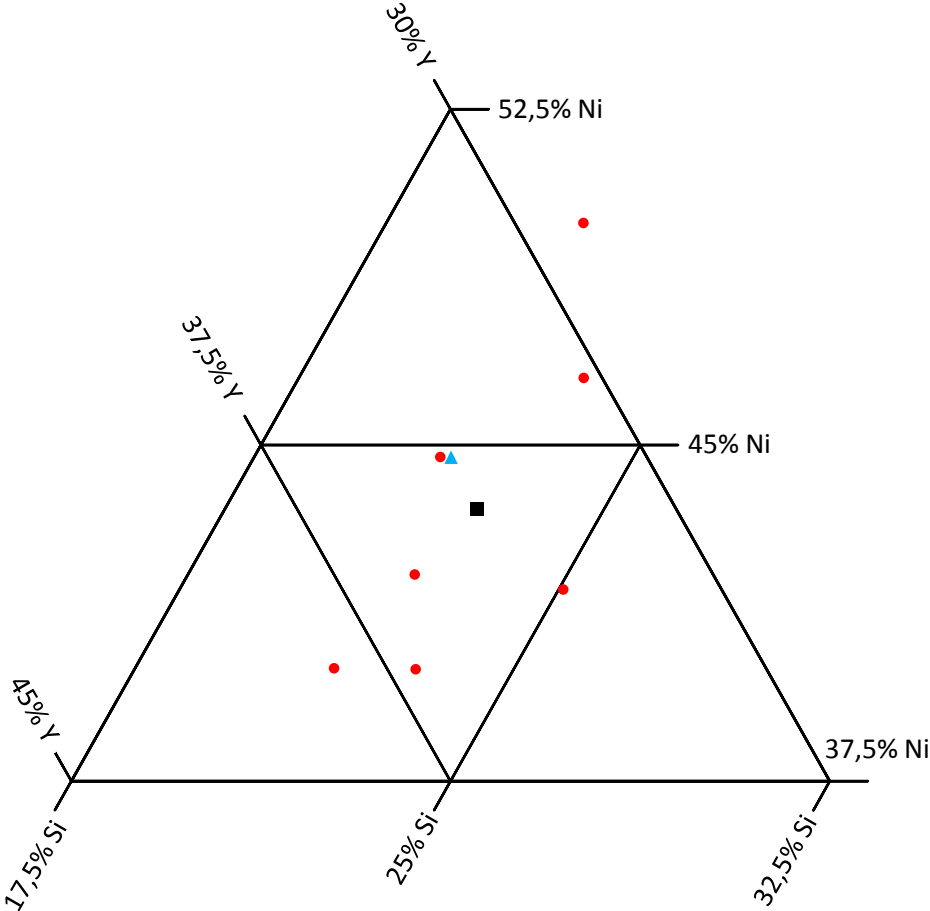
SDD	Ni	Y	Si
Ø	43,7	35,2	21,1
σ	3,3	2,6	2,4
n	72	72	72
Stöchiom.	44,7	33,9	21,4

Si(Li)-Detektoren (ausreißerbereinigte EDX-Daten)



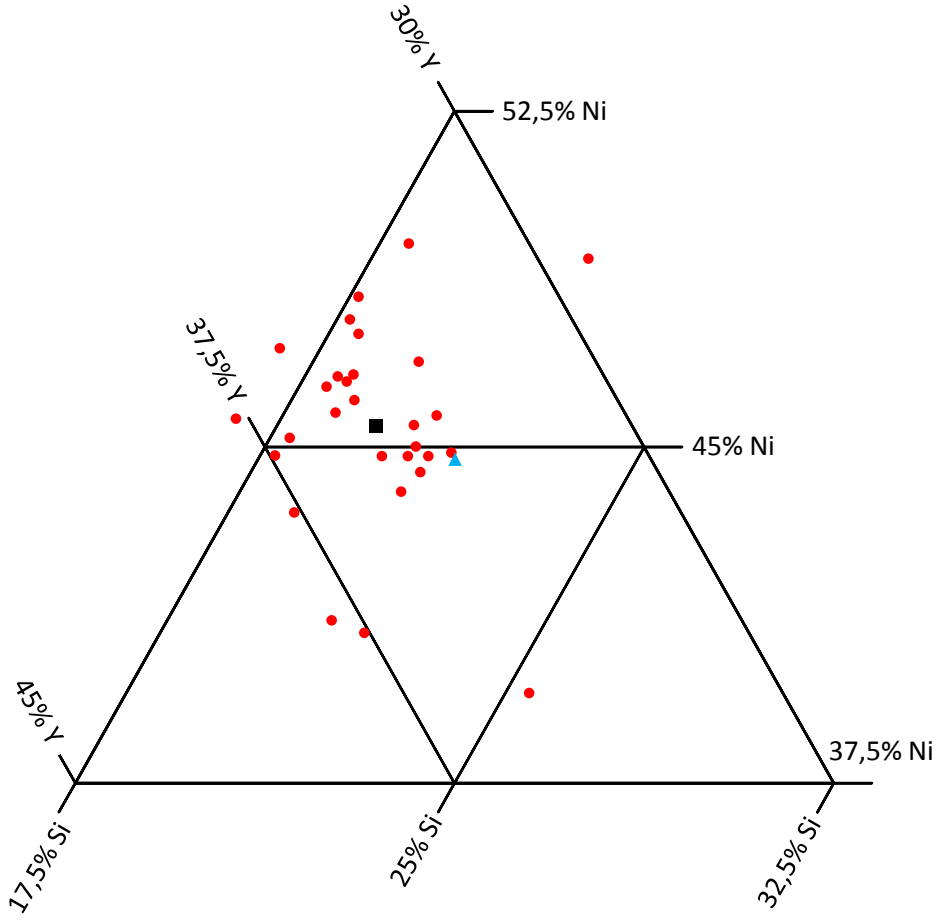
Si(Li)	Ni	Y	Si
Ø	43,0	35,5	21,5
σ	2,7	2,5	1,1
n	16	16	16
Stöchiom.	44,7	33,9	21,4

Systeme Hersteller A (ausreißerbereinigte EDX-Daten)



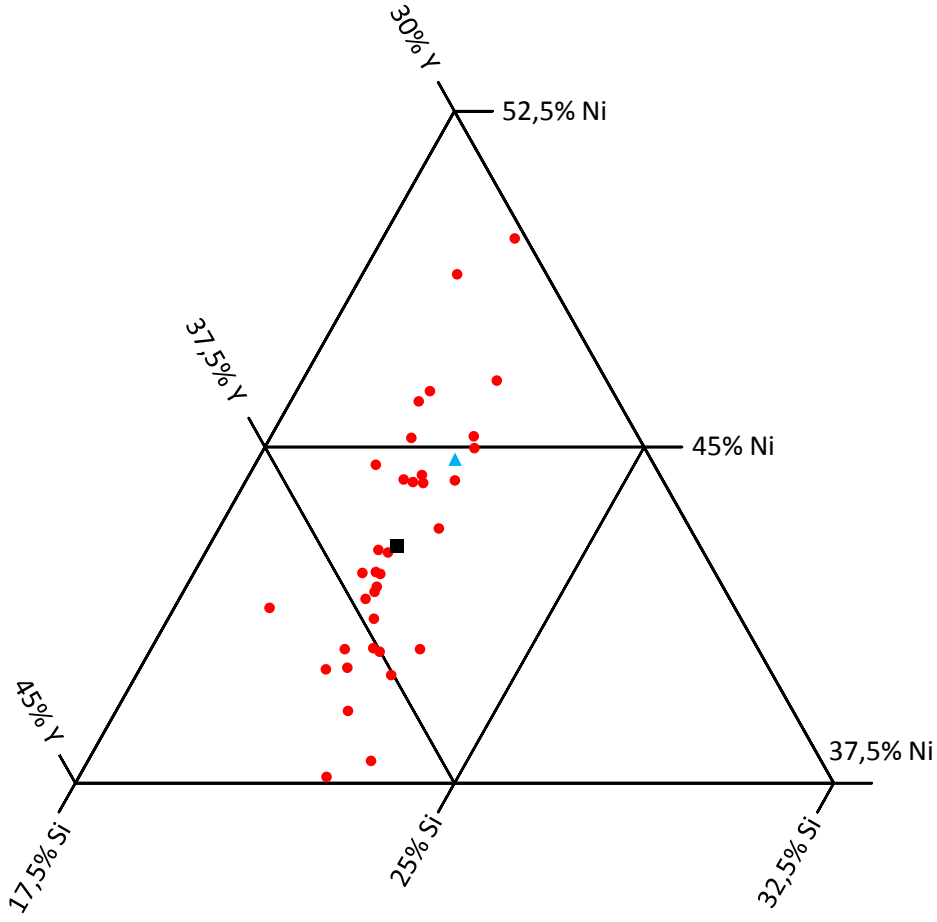
A	Ni	Y	Si
Ø	43,6	33,9	22,5
σ	3,7	3,5	1,4
n	7	7	7
Stöchiom.	44,7	33,9	21,4

Systeme Hersteller B (ausreißerbereinigte EDX-Daten)



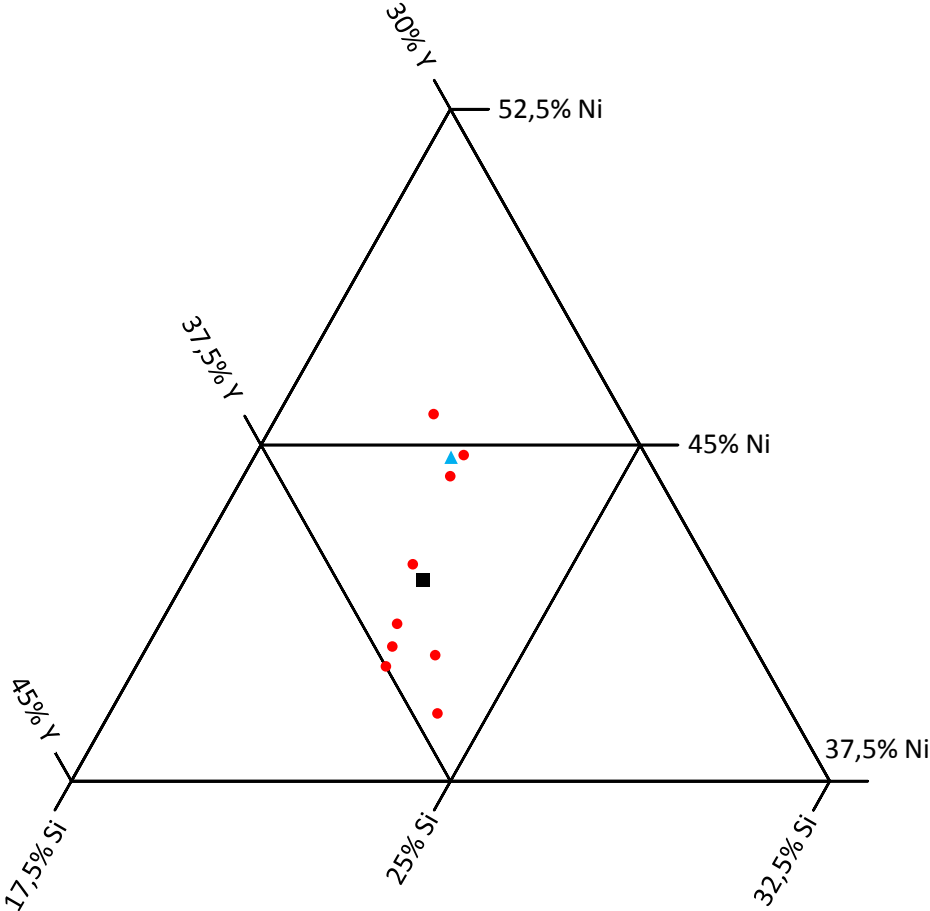
B	Ni	Y	Si
Ø	45,5	35,1	19,5
σ	2,3	1,8	1,9
n	29	29	29
Stöchiom.	44,7	33,9	21,4

Systeme Hersteller C (ausreißerbereinigte EDX-Daten)



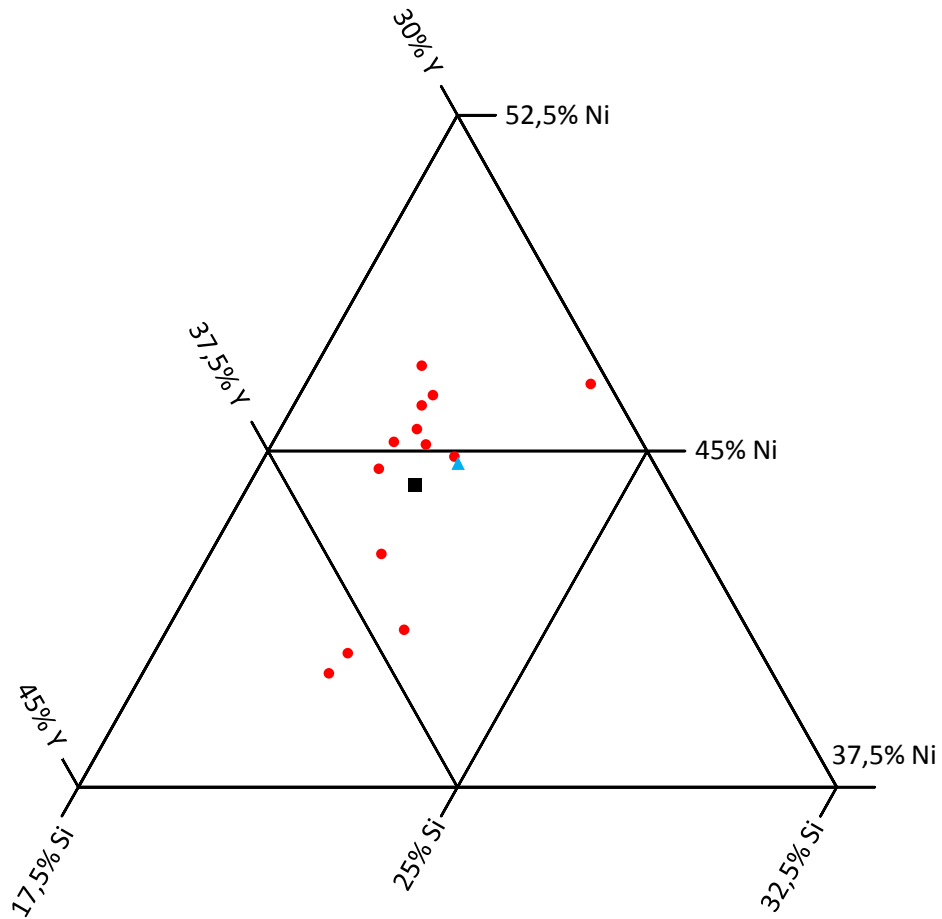
C	Ni	Y	Si
Ø	42,8	36,0	21,2
σ	2,8	2,3	0,9
n	35	35	35
Stöchiom.	44,7	33,9	21,4

Systeme Hersteller D(ausreißerbereinigte EDX-Daten)



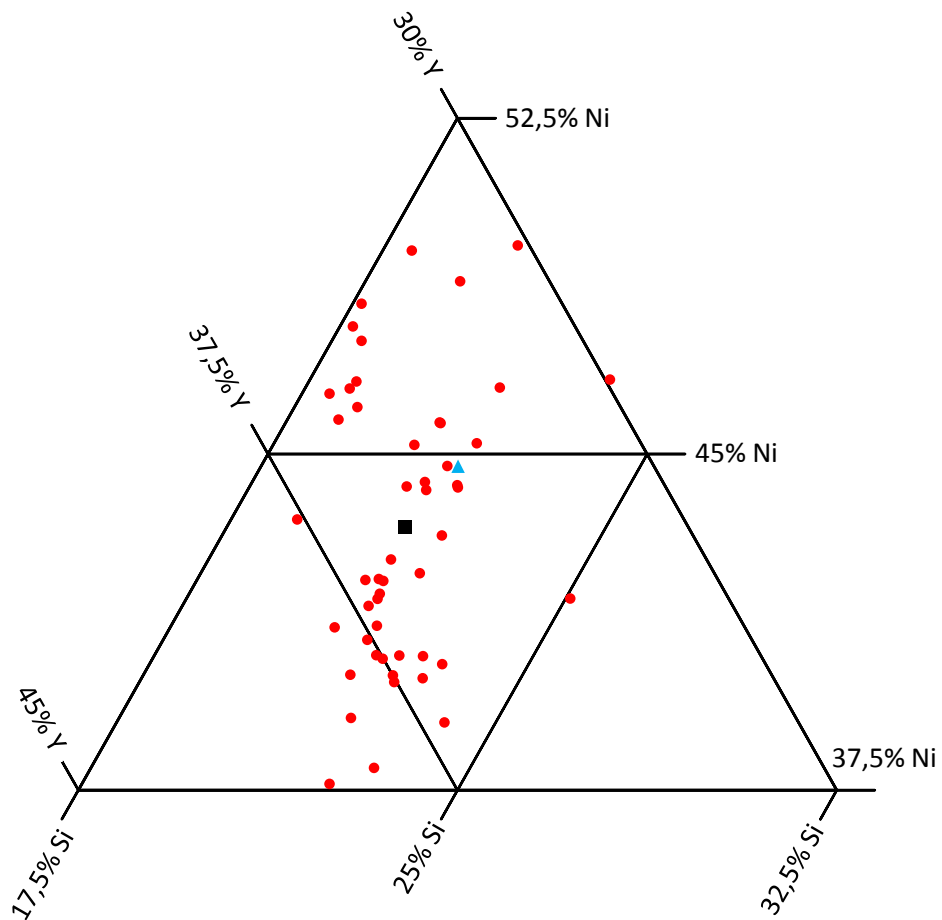
D	Ni	Y	Si
Ø	42,0	35,8	22,2
σ	2,4	1,6	1,0
n	9	9	9
Stöchiom.	44,7	33,9	21,4

15 kV Beschleunigungsspannung (ausreißerbereinigte EDX-Daten)



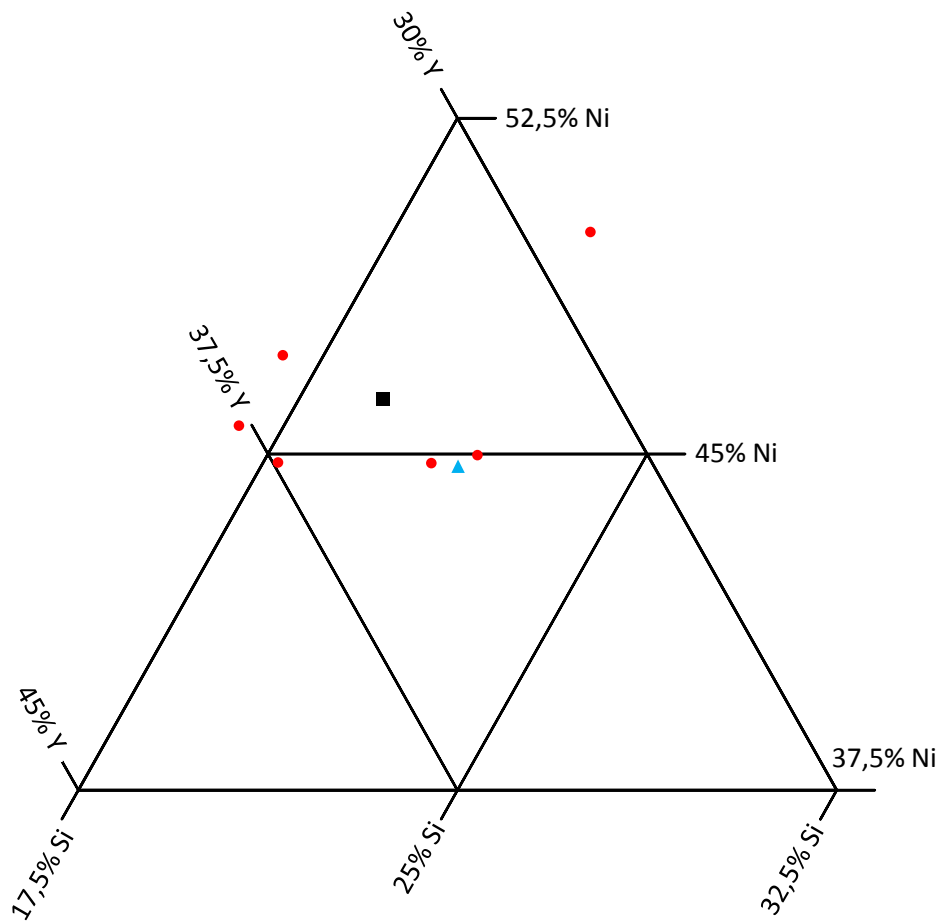
15 kV	Ni	Y	Si
Ø	44,2	35,0	20,8
σ	2,3	2,1	1,0
n	14	14	14
Stöchiom.	44,7	33,9	21,4

20 kV Beschleunigungsspannung (ausreißerbereinigte EDX-Daten)



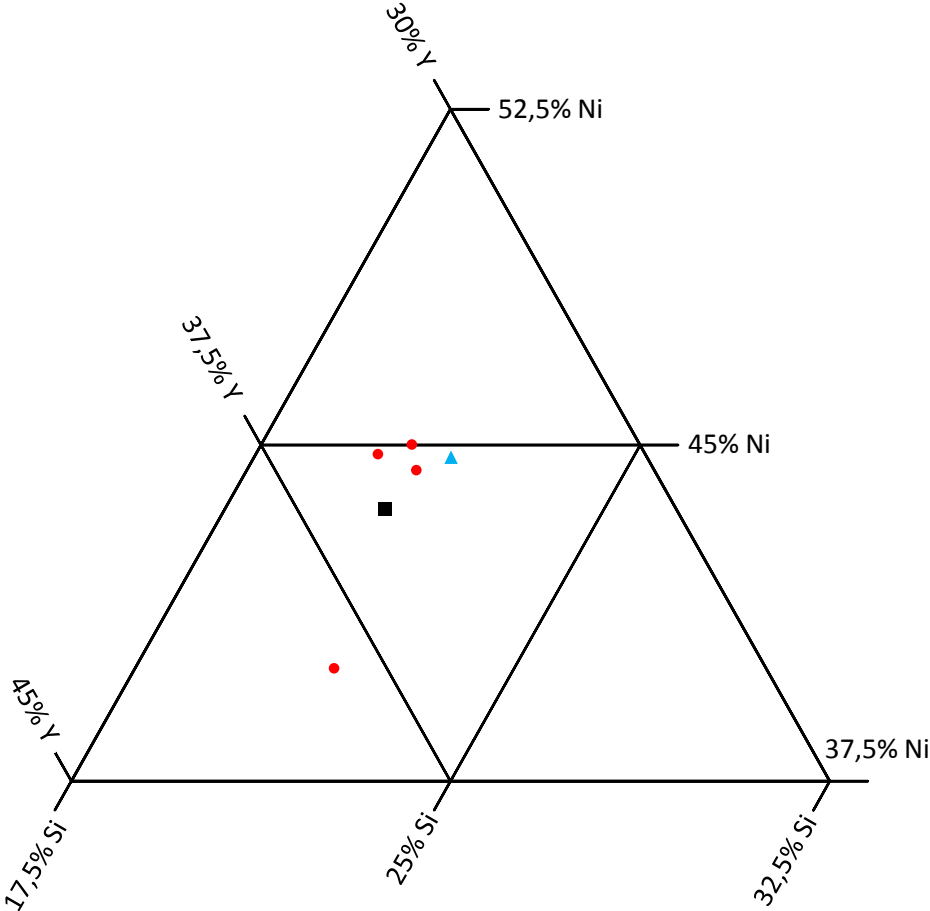
20 kV	Ni	Y	Si
Ø	43,4	35,6	21,0
σ	3,1	2,2	1,7
n	50	50	50
Stöchiom.	44,7	33,9	21,4

25 kV Beschleunigungsspannung (ausreißerbereinigte EDX-Daten)



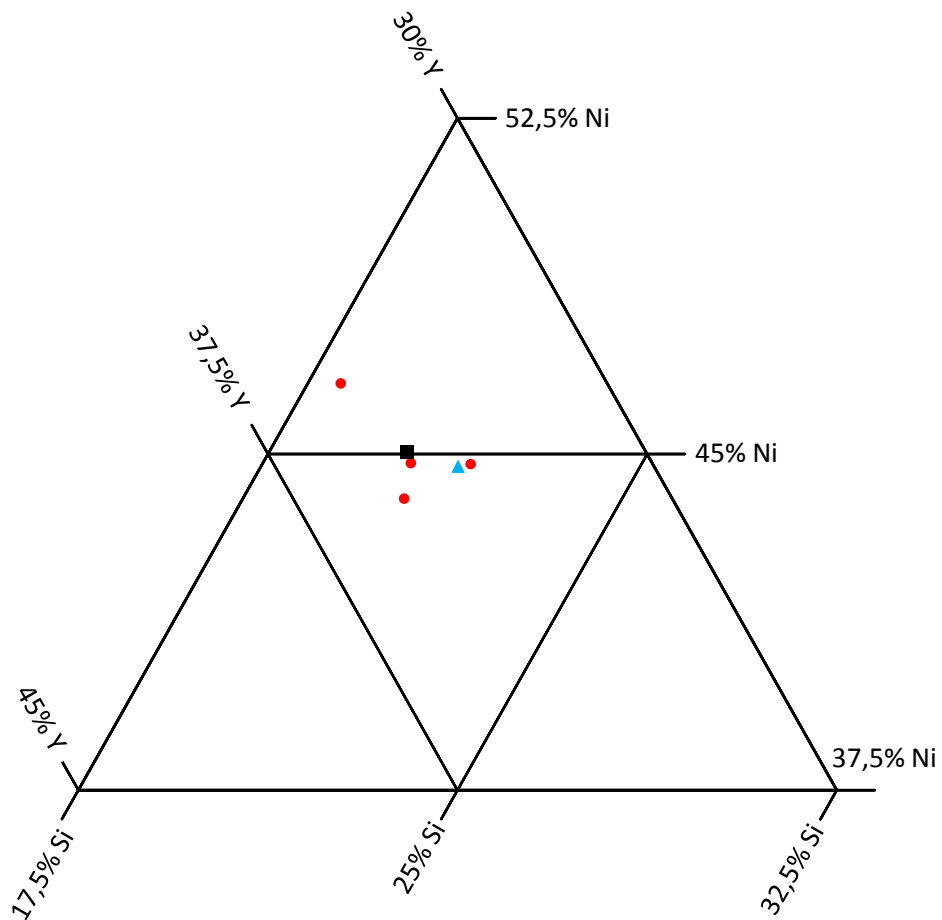
25 kV	Ni	Y	Si
Ø	46,2	34,6	19,2
σ	2,0	3,4	2,4
n	6	6	6
Stöchiom.	44,7	33,9	21,4

30 kV Beschleunigungsspannung (ausreißerbereinigte EDX-Daten)



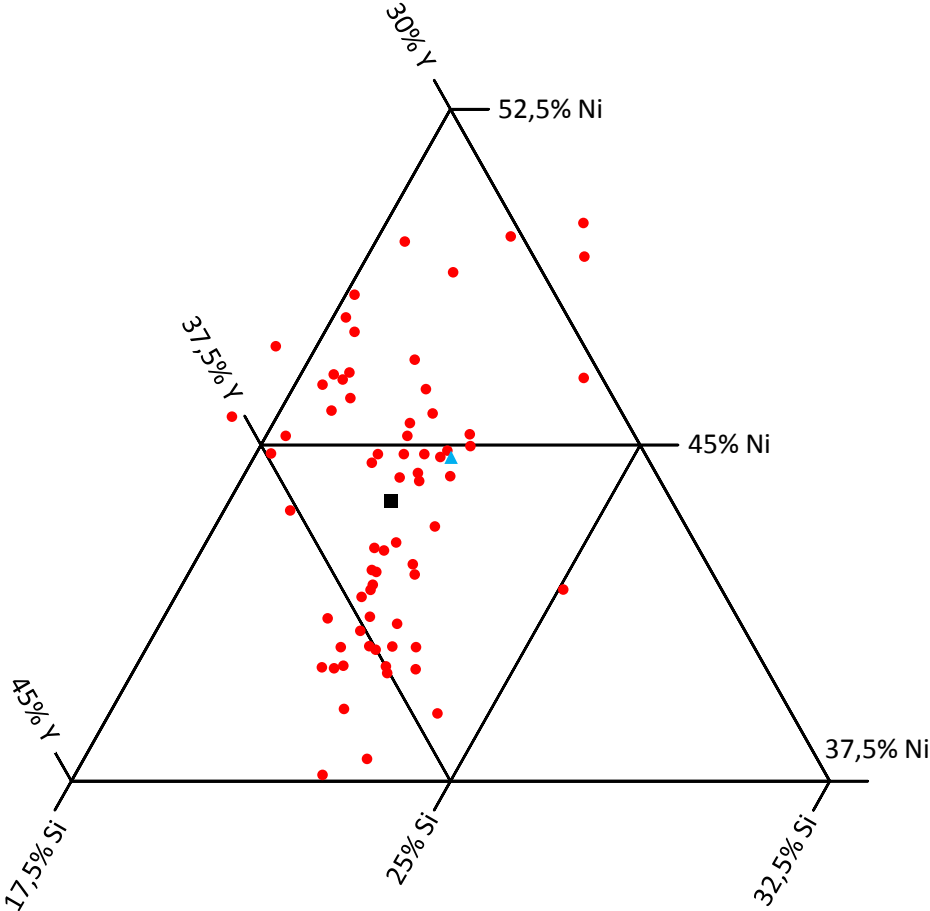
30 kV	Ni	Y	Si
Ø	43,6	35,8	20,7
σ	2,4	1,9	0,6
n	4	4	4
Stöchiom.	44,7	33,9	21,4

mehrere Beschleunigungsspannungen (ausreißerbereinigte EDX-Daten)



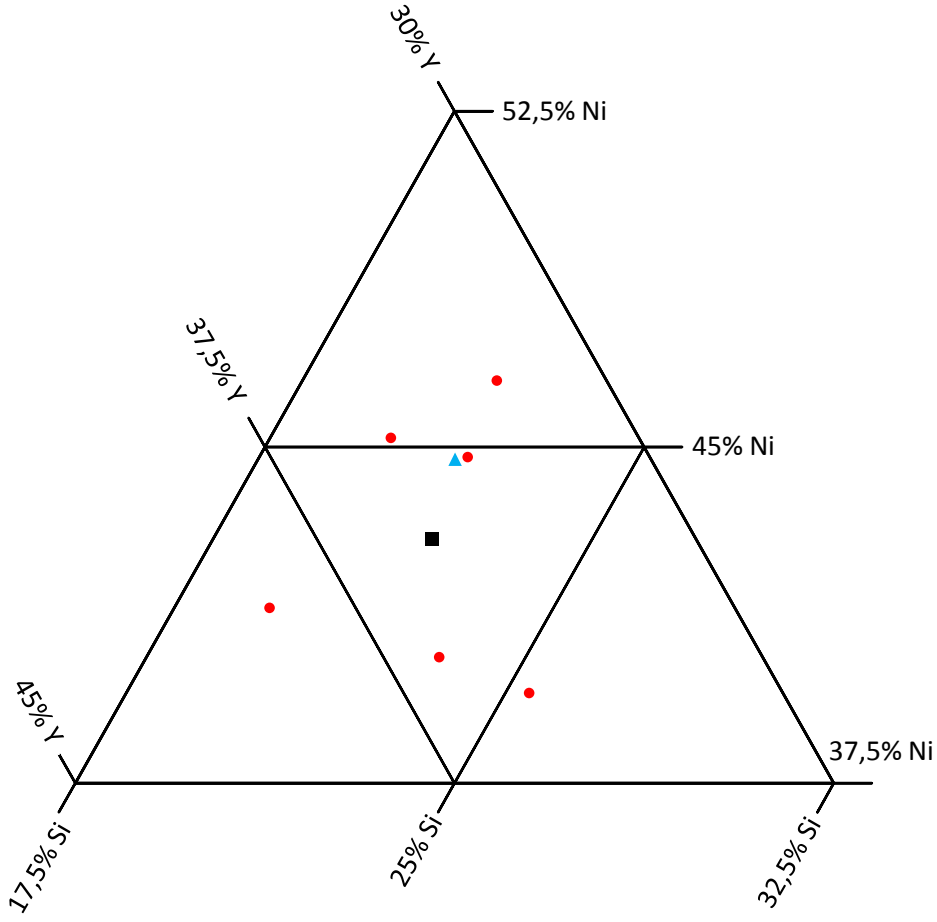
mehrere kV	Ni	Y	Si
Ø	45,0	34,7	20,2
σ	1,1	0,8	1,5
n	4	4	4
Stöchiom.	44,7	33,9	21,4

Quantifizierung mittels Ni-K-Linie (ausreißerbereinigte EDX-Daten)



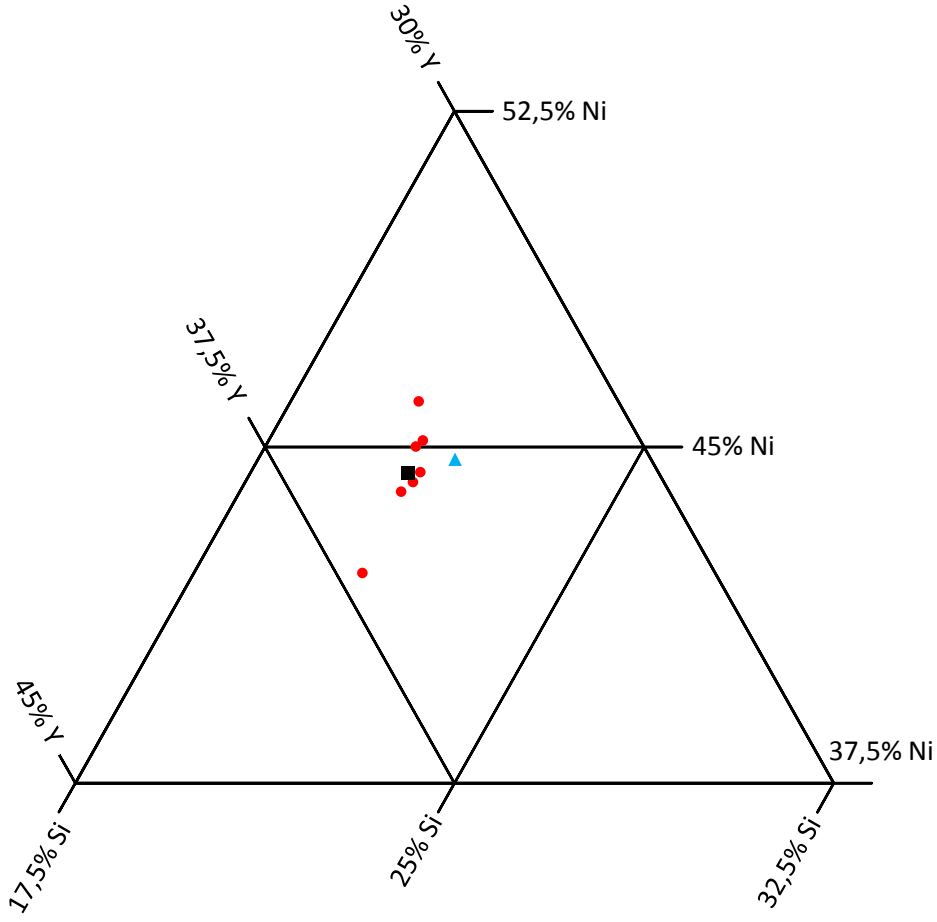
Ni-K	Ni	Y	Si
Ø	43,8	35,5	20,7
σ	3,0	2,3	1,8
n	67	67	67
Stöchiom.	44,7	33,9	21,4

Quantifizierung mittels Ni-L-Linie (ausreißerbereinigte EDX-Daten)



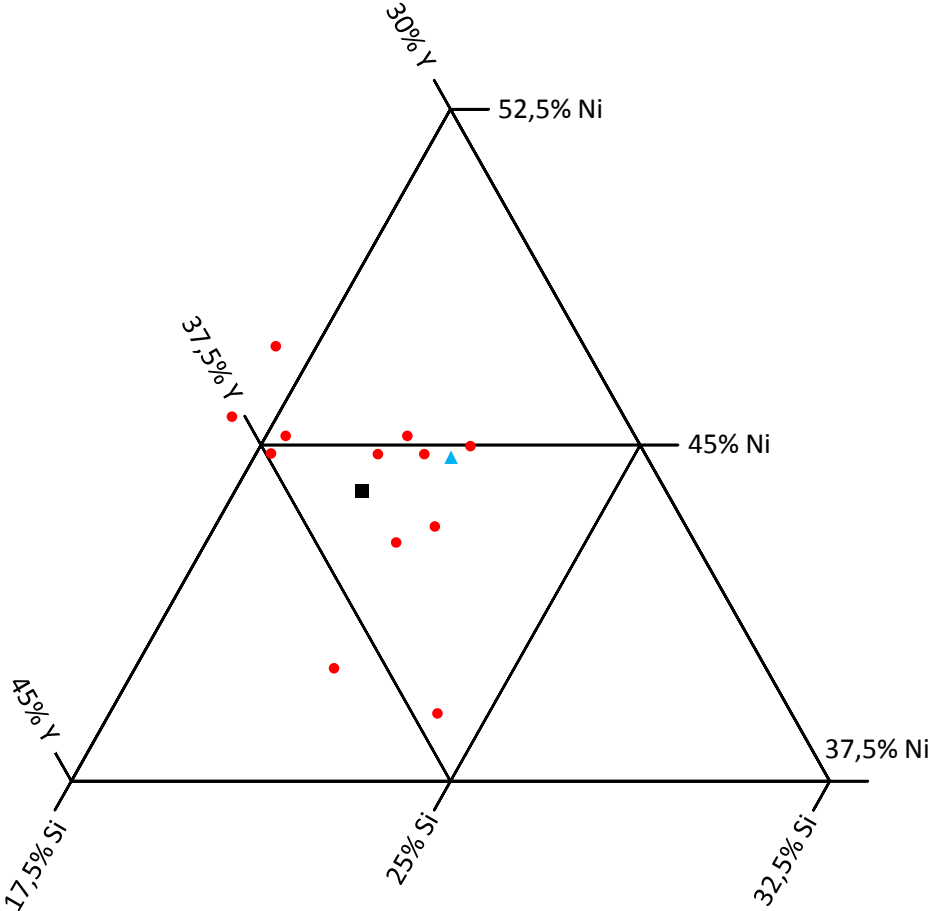
Ni-L	Ni	Y	Si
Ø	42,9	35,2	21,8
σ	2,9	2,4	2,3
n	6	6	6
Stöchiom.	44,7	33,9	21,4

Quantifizierung mittels Ni-K- und Ni-L-Linie (ausreißerbereinigte EDX-Daten)



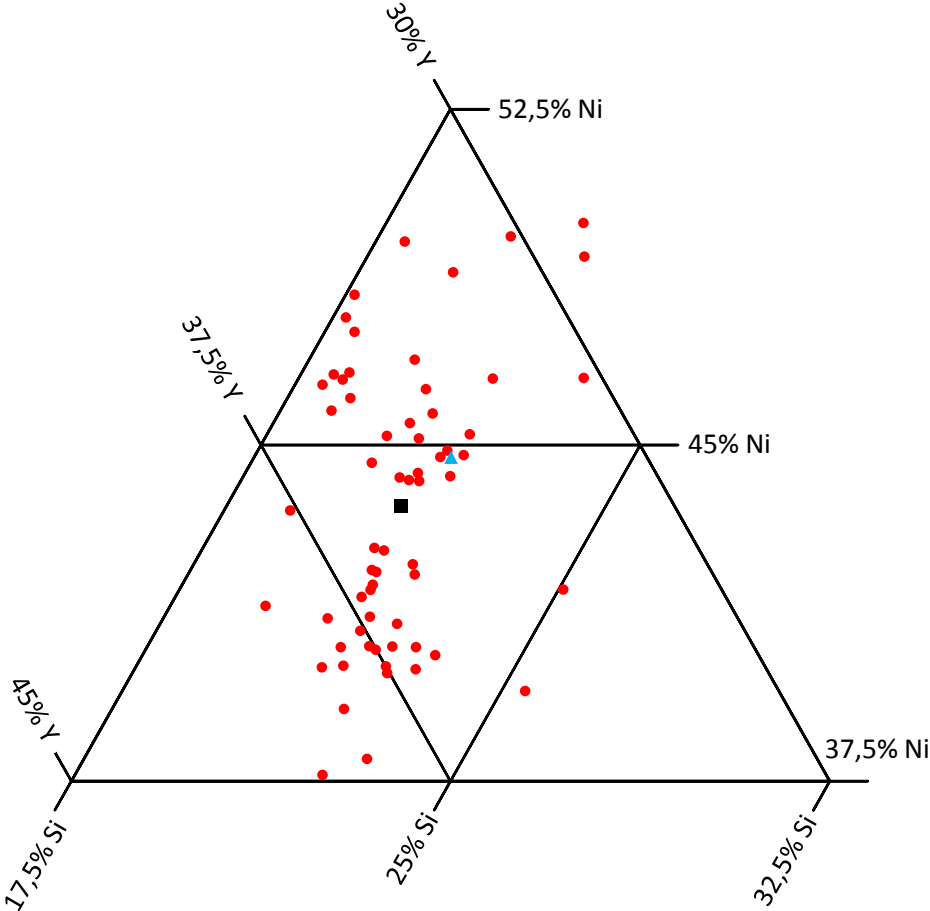
Ni-K+L	Ni	Y	Si
Ø	44,4	35,0	20,6
σ	1,2	1,0	0,3
n	7	7	7
Stöchiom.	44,7	33,9	21,4

Quantifizierung mittels Y-K-Linie (ausreißerbereinigte EDX-Daten)



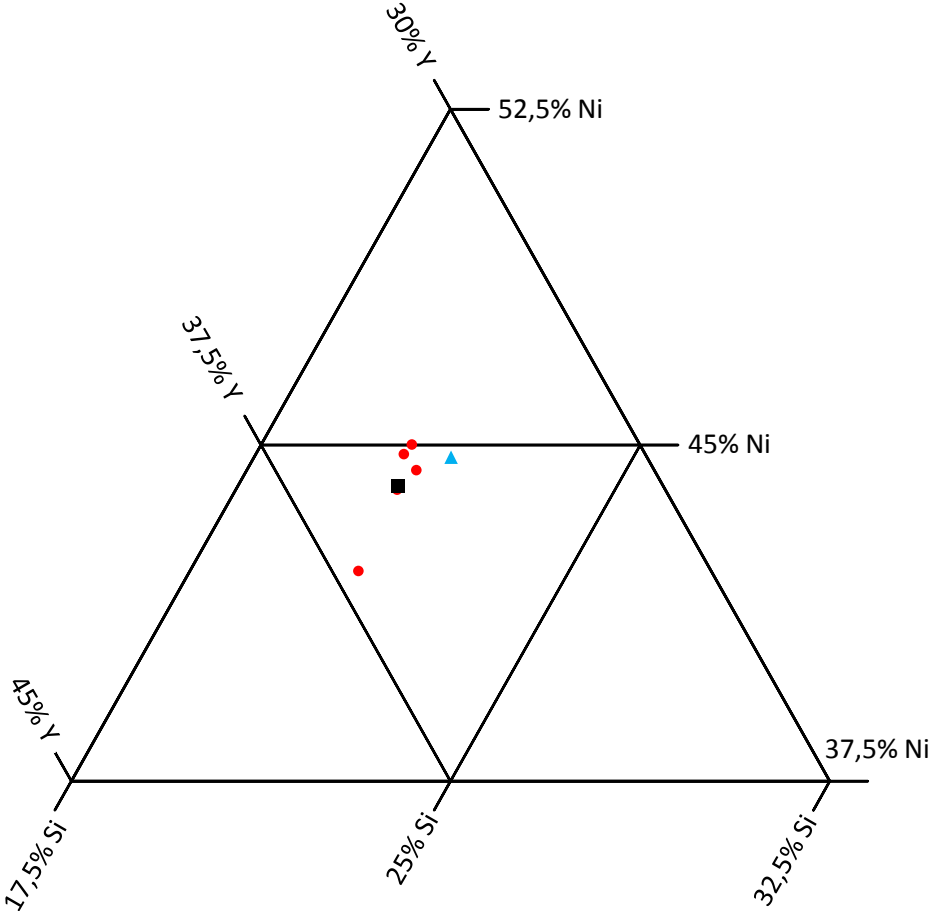
Y-K	Ni	Y	Si
Ø	44,0	36,0	20,0
σ	2,4	1,6	2,3
n	12	12	12
Stöchiom.	44,7	33,9	21,4

Quantifizierung mittels Y-L-Linie (ausreißerbereinigte EDX-Daten)



Y-L	Ni	Y	Si
Ø	43,6	35,4	20,9
σ	3,1	2,4	1,7
n	63	63	63
Stöchiom.	44,7	33,9	21,4

Quantifizierung mittels Y-K- und Y-L-Linie (ausreißerbereinigte EDX-Daten)



Y-K+L	Ni	Y	Si
∅	44,1	35,3	20,7
σ	1,1	1,0	0,2
n	5	5	5
Stöchiom.	44,7	33,9	21,4

Kommentare / Diskussion

- Zum Diagramm 1 auf Seite 3, das die Häufigkeiten der Nennung einzelner Elemente zeigt, habe ich folgende Anmerkungen bzw. Überlegungen:
 - o Eisen und Mangan dürften tatsächlich als lokal inhomogen verteilte Verunreinigungen auf den Probenstückchen vorhanden sein.
 - o Aluminium wird wahrscheinlich in vielen Fällen in der Umgebung, also z. B. dem Probenteller und -tisch angeregt.
 - o Als Kupfer wird wohl auch die Asymmetrie auf der niederenergetischen Seite des Nickel-K β -Signals fehlgedeutet (Tail aufgrund von ICC, incomplete charge collection).
 - o Blei, Schwefel, Zirkon, Iridium, Niob und Phosphor dürften in Wirklichkeit lediglich kleine Nebenlinien des Y-L-Signals sein.
 - o Zu Bismut, Kobalt und Magnesium fallen mir keine plausiblen Deutungen ein.
- Der Effekt der Mittelwertbildung, der dafür sorgt, dass die stöchiometrische Zusammensetzung der Probe im Mittel über alle EDX-Daten recht gut getroffen wird, lässt sich auch individuell ausnutzen. Dies wird darin deutlich, dass die Ergebnisse derjenigen Teilnehmer, die mit mehreren Beschleunigungsspannungen gemessen und mit mehreren Linien ausgewertet haben, sichtbar enger zusammenliegen.
- Systematische Unterschiede werden vor allem zwischen den beiden teilnehmerstarken Herstellern (B und C) erkennbar. Bei „C“ wird der Silizium-Gehalt in engen Grenzen und recht genau bestimmt, während die Streuweite für Yttrium groß erscheint. Bei „B“ sieht die Verteilung viel runder aus, wobei der Mittelwert in Richtung einer zu geringen Silizium-Konzentration verschoben ist.
- Erfreulich ist, dass das Quantifizierungsergebnis nicht signifikant von der Wahl der Beschleunigungsspannung oder der ausgewerteten Linie abhängt.

Durchführung des Ausreißertests

Aus den auf 100% normierten Konzentrationsangaben für die drei Hauptelemente Nickel, Yttrium und Silizium wurden der Mittelwert und die Standardabweichung der Stichprobe des jeweiligen Elementes berechnet. Die Abweichung jedes einzelnen Wertes wurde auf diese Standardabweichung normiert. Diese Angaben nennen sich Z-Score und tauchen auf Ihrem Teilnahmezertifikat auf.

Solange es einen Teilnehmer gab, bei dem die Beträge von zwei der drei Abweichungs-Werte (Ni, Y, Si) über 3 lagen, wurden dessen gesamte Daten gelöscht. Dadurch ergaben sich jeweils ein neuer Mittelwert und eine neue Standardabweichung der Stichprobe. Diese Prozedur wurde so lange wiederholt, bis kein Teilnehmer mehr diesem Kriterium entsprach.

Das beschriebene Verfahren wirkt sich der Reihe nach auf folgende Teilnehmer aus.

Teilnehmernummer	Elemente, bei denen die Abweichung über dem Betrag von 3 lag
LV18-2	Ni, Y
LV18-4	Ni, Y

Teilnehmerliste (in alphabetischer Reihenfolge)

<entfernt>

Schlussbemerkung – Ende der Ergebnisdarstellung

Die in diesem Bericht zusammengefassten Analyseergebnisse beruhen ausschließlich auf den durch die Teilnehmer zur Verfügung gestellten Daten. Diese wurden wahrscheinlich aus dem durch uns versendeten Probenmaterial gewonnen und spiegeln den jeweils untersuchten Probenbereich zum Zeitpunkt der Analyse wider. Weitergehende Schlussfolgerungen auf Basis dieser Befunde liegen im alleinigen Verantwortungsbereich der Teilnehmer bzw. desjenigen, dem dieser Ergebnisbericht vorliegt. Die Ergebnisdarstellung darf ohne die schriftliche Genehmigung des Prüflabors nur vollständig, nicht aber auszugsweise vervielfältigt oder verwendet werden.

Möchten Sie an einer Neuauflage des Laborvergleichs EDX teilnehmen? Dann informieren Sie sich bitte auf der Website:

<https://www.nanoanalytics.com/de/auftragsanalytik/laborvergleich.html>

Diese Ergebnisdarstellung lag ursprünglich auf unserem Server unter der Adresse:

<https://www.nanoanalytics.com/de/auftragsanalytik/laborvergleich/fruehere-ergebnisse.html>